

<p>86-173365/27 A26 MITSUBISHI RAYON KK (SHIE) 30.10.84-JP-226936 (24.05.86) C081-283/12 Weather and shock resistant resin prepn. - by adding organo siloxane graft crosslinking agent to organosiloxane followed by polymerization in presence of poly:organo: siloxane latex C86-074618</p>	<p>MITR 30.10.84 *J6 1106-614-A</p>	<p>A(6-AA, 10-C3)</p>
<p>Full Patentees: Mitsubishi Electric Corp.; Shinsu Chem. Ind. KK. Prepn. of a shock resistant resin comprises (a) adding 0.001-10 (pref. 0.1-10) pts. wt. of an organo-siloxane graft crosslinking agent having units of formula (1) to 100 pts. wt. of an organosiloxane having units of formula (2), followed by polymerisation; (b) completing the polymn. in the presence of a poly-organosiloxane latex till the polymn. is almost completed; and (c) effecting the graft polymn. of a vinyl monomer on to the obtd. polyorganosiloxane particles.</p> $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{P}-\text{SiR}^m\text{O}_{(3-m)}/2 \quad (1)$ <p style="text-align: center;"><math>\text{R}^3</math></p>	<p><math>\text{R}^2 = \text{H, methyl, ethyl, propyl or phenyl; and}</math> <math>\text{R}^3 = \text{H or methyl;}</math> <math>m = 0, 1 \text{ or } 2; \text{ and}</math> <math>p = 1-6</math></p> <p><math>\text{R}^n \text{SiO}_{(4-n)}/2 \quad (2)</math></p> <p><math>\text{R}^n = \text{H, methyl, ethyl, propyl or phenyl; and}</math> <math>n = 0, 1 \text{ or } 2.</math></p> <p><b>ADVANTAGES</b> The graft efficiency of the graft monomer is enhanced and a compsn. with enhanced shock- and weather-resistance is obtd.</p> <p><b>MONOMERS</b> The monomer is e.g. styrene, <math>\alpha</math>-methylstyrene, Me (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, ethylene, propylene, butadiene, isoprene, chloroprene, vinyl acetate, vinyl chloride, vinylidene chloride, allyl methacrylate, triallyl isocyanurate or ethylene methacrylate.</p>	<p>J61106614-A*</p>

BEST AVAILABLE COPY

**EXAMPLE**

To a mixture of 40 pts. wt. of latex obtd. from ethyl orthosilicate,  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane and octamethyltracyclosiloxane, 1.8 pts. wt. dodecylbenzenesulphonic acid and 270 pts. wt. water are added 2.7 pts. wt. ethyl orthosilicate, 0.875 pts. wt.  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxyllane and 87.3 pts. wt. octamethyltracyclosiloxane and the mixture is stirred and emulsified at 8000 rpm for 3 min. followed by polymsn. at 90°C for 6 hr.

To the obtd. latex is added a mixed monomer of acrylonitrile (50 pts.wt.) and styrene (150 pts. wt.) and polymsn. is effected at 75°C for 2 hr. to give the polyorganosiloxane-graft polymer. (8ppW154WADwgNo0/0).

J61106614-A

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-106614

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月24日

C 08 F 283/12

6681-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐衝撃性樹脂の製造法

⑮ 特 願 昭59-226936

⑯ 出 願 昭59(1984)10月30日

⑰ 発 明 者	笹 木 敷	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	柳 ケ 瀬	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者	川 地 保 宜	大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑳ 発 明 者	篠 哲 也	東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式会社内
㉑ 発 明 者	大 庭 敏 夫	安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社内
㉒ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号
㉓ 出 願 人	信越化学工業株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉔ 代 理 人	弁理士 小林 正雄	

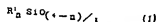
明 細 書

発 明 の 名 称

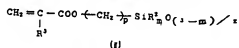
耐衝撃性樹脂の製造法

特 許 請 求 の 範 囲

一般式



(式中 R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基、エチル基、ブ  
ロビル基又はフェニル基、n は 0、1 又は 2 の  
数を示す) で表わされる単位を有するオルガノ  
シロキサン 100 重量部に、一般式



(式中 R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基、エチル基、ブ  
ロビル基又はフェニル基、R<sup>2</sup> は水素原子又はメ  
チル基、n は 0、1 又は 2、p は 1 ～ 6 の数を  
示す) で表わされる単位を有するオルガノシロ  
キサングラフト交叉剤 0.001 ～ 1.0 重量部を

添加して重合させ、その際重合のはばを完了した  
ポリオルガノシロキサンラテックスを共存させ  
て重合を完了させ、得られるポリオルガノシロ  
キサン粒子にビニルモノマーをグラフト重合さ  
せることを特徴とする、耐衝撃性樹脂の製造法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、耐衝撃性樹脂の製造法に関し、よ  
り詳しくは粒子径の制御されたポリオルガノシ  
ロキサンラテックスを製造し、オルガノシロキ  
サン中に高いグラフト効率を示すグラフト交叉  
剤を共存させたのち、グラフト重合して得ら  
れる耐衝撃性樹脂の製造法に関する。

ビニル系熱可塑性ポリマーの耐水性及び耐衝  
撃性は、グラフト重合可能な官能基を含むポリ  
オルガノシロキサンによって改善されることが  
知られている。しかしポリオルガノシロキサン  
を樹脂組成物として用いる場合には、他のビニ  
ルモノマーとの反応性が乏しく、有効な化学結  
合の形成が困難であった。米国特許第 3 8 9 8  
3 0 0 号明細書には、ビニルシロキサン含有ポ

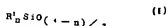
リジメチルシロキサンポリマーのエマルジョン中で、ビニルモノマーを重合させることによつて、スチレン系ポリマーの衝撃強度が改善されることが記載されている。この方法では、シロキサンポリマー中のビニルシロキサンの量に依存して、0.4〜7フート・ポンドのノック付アインツト衝撃強度が得られるが、ビニル系ポリマーに対するシロキサンの量が增大すると衝撃強度が低下する。例えば20%シロキサンで約7フート・ポンドの最適値を有するが、49%シロキサンの場合は、2.1フート・ポンドに低下する。またポリジメチルシロキサングラフトポリマーのゲル含量をアセトン抽出法により測定しているが、ポリジメチルシロキサンに対するグラフトポリマーの割合は最大1.76であり、グラフトモノマーのうちグラフトに關与したモノマーの割合は10.97%で、グラフト効率はきわめて悪い。そのためビニル系ポリマーに対するシロキサン量が增大すると、衝撃強度が低下するという結果になっている。

米国特許第4071577号明細書には、ビニル含有シロキサンの代わりにメルカプトシロキサンを用いることによつて、ビニルポリマーの衝撃強度を改善する方法が記載されている。しかしこの方法で得られたビニルポリマーは、ポリジメチルシロキサン-メルカプトプロピルシロキサン-コポリマー中のメルカプト基含量によつて、衝撃強度が大きく変化しており、メルカプト基を介したグラフトポリマーの存在が衝撃特性を向上させることが示されている。しかしグラフト率の記載はなく、また乳化重合時のゴム粒子径についての記載もない。一般に耐衝撃性を改良する手段としては、グラフト率はできるだけ高いグラフト効率とすることが樹脂製造上望ましく、ゴム成分のゴム粒子径についてはグラフトモノマーにより耐衝撃性を発揮しうる最速の粒子径が存在し、アクリロニトリル-スチレングラフトポリマーの場合は0.2〜0.3 $\mu$ といわれている。

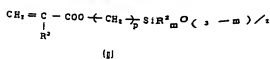
本発明者らは、このような状況に鑑み種々検討を加えた結果、ポリオルガノシロキサンゴム

を得るため、シロキサンの乳化重合時に、得られるシロキサンのゴムの粒子径及びグラフト交叉剤を工夫することにより、グラフトモノマーのグラフト効率を向上させることができ、良好な耐衝撃性及び耐蝕性を有する樹脂組成物が得られることを見出した。

本発明は、一般式



(式中R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基、nは0、1又は2の数を示す)で表わされる単位を有するオルガノシロキサン100重量部に、一般式



(式中R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基、R<sup>2</sup>は水素原子又はメ

チル基、mは0、1又は2、pは1〜6の数を示す)で表わされる単位を有するオルガノシロキサングラフト交叉剤0.001〜1.0重量部を添加して重合させ、その重合のほぼ完成したポリオルガノシロキサンラテックスを共存させて重合を完成させ、得られるポリオルガノシロキサン粒子にビニルモノマーをグラフト重合させることを特徴とする、耐衝撃性樹脂の製造法である。

本発明方法によれば、重合体の粒子径を耐衝撃吸収能が最も大きく発現される範囲、すなわち0.2〜0.3 $\mu$ に制御することができる。また重合体のグラフト効率が高いことからグラフトモノマー量を抑制することができる、耐衝撃性能を発揮させるのに有利である。

グラフト製造を決める重要な因子として、幹ポリマーにグラフトしたポリマーの割合すなわちグラフト率以外に、重合したモノマー中のグラフトした割合すなわちグラフト効率が挙げられるが、ポリオルガノシロキサンへのグラフト

従来の方法では極めて困難であつた。従来のグラフト交叉剤としては、ビニル基含有ポリオルガノシロキサン又はメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンが知られているが、いずれのグラフト交叉剤を用いても、グラフト効率は40%以上とすることは困難であつた。これに対し、式Ⅰのグラフト交叉剤を用いる場合には、グラフト率のみならずグラフト効率も高いもの、すなわちグラフト効率40%以上のものが容易に得られる。

本発明の重合体を製造するに際しては、まずオルガノシロキサンに式Ⅰのグラフト交叉剤を添加し、重合のは後完了したポリオルガノシロキサンラテックスの存在下に重合させることにより、ポリオルガノシロキサンを製造する。

オルガノシロキサンとしては、例えばヘキサメタトリシロシロキサン、オクタメタル

トランシロシロキサン、デカメタルペンタシロシロキサン、ドデカメタルヘキサシロシロキサン、トリメタルトリアニムトリスシロシロキサンなどが用いられる。

式Ⅰのグラフト交叉剤の添加量は、オルガノシロキサン100重量部に対して0.001~10重量部好ましくは0.1~10重量部である。グラフト交叉剤の添加量が0.001重量部より少ないと、グラフト率が低小となり過ぎて希望のグラフト効果を得られない。またグラフト交叉剤の添加量に比例してグラフト率は増大するが、グラフトポリマーの重合度はグラフト交叉剤量の増加と共に低下するので、10重量部以下が好ましい。ただしポリオルガノシロキサンと結合していないグラフトポリマーの生成は、グラフト交叉剤量の増加と共に大幅に低下する。すなわちグラフト効率を著しく高くすることができ、重合条件を適切に選択すれば90%以上のグラフト効率を得ることも充分可能である。

オルガノシロキサンの重合は、重合のは後完了

したポリオルガノシロキサンラテックスをポリマー換算で1~50重量%、好ましくは10~30重量%存在させ、このラテックスの存在下に行うことが必要である。

重合のは後完了したポリオルガノシロキサンラテックスは、オルガノシロキサンをアルキルベンゼン系溶媒溶液に加え、環状又は直鎖状の低分子シロキサン、好ましくは末端ヒドロキシ封鎖のポリシロキサン、必要に応じて架橋剤及び式Ⅰの交叉剤を加え、ホモミキシングしたのち、通常の乳重合を行うことにより得られる。これを予備重合ラテックスとする。

環状又は直鎖状の低分子シロキサン及び架橋剤としては、例えば一般式

$$R^qSiO_{3-q} \quad (1-q)/3$$

(式中Rは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基、qは0、1又は2を示す)で表わされる単位を有するオルガノシロキサンが用いられる。

この予備重合ラテックスとアルキルベンゼン系溶媒溶液との混合液を準備し、この混合液にオルガノシロキサン及び式Ⅰのグラフト交叉剤を加え、混合ホモミキシングすることにより低分子量シロキサンをポリオルガノシロキサンラテックス中のポリマー粒子中に膨潤肥大化させ、次いで通常の乳重合を行うと、大粒径ポリオルガノシロキサンラテックスを得ることができる。

予備重合ラテックスのポリマー粒子径は0.08~0.16 $\mu$ であり、膨潤肥大化後の粒子径は0.17~0.40 $\mu$ である。粒子径の肥大化率は予備重合ラテックスの使用割合及び架橋剤量により変化する。

予備重合ラテックスの製造においては、グラフト交叉剤の共重合を必ずしも必要としない。またこのような膨潤肥大化重合は繰返し行うことができるが、繰返し重合回数が増大するとラテックス粒子径の増大割合が減少する。<sup>(13)</sup>

ポリオルガノシロキサンは適度にゲル化する

ため、3機位又は4機位のシリコン原子を含まなければならない。このシリコン原子は、いわゆる架橋剤として作用する。メタルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどの3機位性の架橋剤、又はテトラエトキシシランなどの4機位性架橋剤を式Iで表わされるオルガノシロキサン100重量部に対し、0.1～1.0重量%用いエマルジョンを製造することにより、ポリオルガノシロキサンのゲル化を生じさせ、ポリマーの膨潤度（ポリオルガノシロキサン単位重量が、トルエン溶液中で25℃で飽和した時、ポリオルガノシロキサンが吸収しているトルエンの重量割合）を4～8.0、好ましくは5～15に調整する。

膨潤度の測定は次のようにして行う。ポリオルガノシロキサンラテックスを、約3～5倍量のイソプロピルアルコール中に攪拌しつつ添加し、エマルジョンを破壊し凝固することによりシロキサンポリマーを得る。こうして得られたポリマーを水洗し、80℃で10時間減圧乾

燥する。乾燥後、約1gのポリマーを精秤し、約50gのトルエン中に浸漬し、25℃で100時間放置し、ポリマー中にトルエンを膨潤させる。次いで過剰のトルエンをデカンターシヨンにより分離除去し、精秤したのち、80℃で16時間減圧乾燥し、吸収されたトルエンを蒸発除去し、再び精秤する。膨潤度は、次式により算出される。

$$\text{膨潤度} = \frac{(\text{膨潤したポリマー重量}) - (\text{乾燥ポリマー重量})}{(\text{乾燥ポリマー重量})}$$

オルガノシロキサンの乳化重合は、通常の乳化重合法により行うことができるが、重合後に冷却し、低温下で貯蔵することにより、ラテックスの熟成を行うことが好ましい。

こうして得られたポリオルガノシロキサンをグラフトモノマーと重合させると、ポリオルガノシロキサン・グラフトポリマーを製造できる。この重合反応は通常のラジカル重合技術によつ

て行うことができる。グラフトモノマーとしては、ステレン、α-メチルステレン、メチレンステレン等の芳香族アルケニル化合物、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロプレン等の共役ジオレフィン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレンジメタクリレート等、ならびにこれらの2種以上の混合物が用いられる。

好ましい単量体の割合は、65～75重量%のステレン及び25～35重量%のアクリロニトリルを含むものである。グラフト重合時には種々のラジカル重合開始剤を用いることができる。またある種のラジカル重合開始剤を使用する場合には、アルカルベンゼンスルホン酸で酸性としたポリオルガノシロキサンラテックスを

アルカリで中性に中和する必要がある。アルカリとしては、苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエタールアミンなどが用いられる。

ラジカル重合開始剤としては、例えば下記の化合物が用いられる。ジ三級ブチルパーオキサイド、ジシミルパーオキサイド、三級ブチルパーフタレート、三級ブチルパーベンゾエート、三級ブチルパーセチート、ジ三級アミルパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、クロロイルパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ三級ブチルペルオキシヘキサン、三級ブチルパーオクタノエート、三級ブチルパーイソブチレート、三級ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、ジイソプロピルパーオキシシカルボネート等の有機過酸化物；ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2-アフェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシベンゾニトリル

リル、2-カルバミルアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ならびにヒドロペルオキシド-硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、ヒドロペルオキシド-硫酸第一鉄-デキストロース-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウム、ヒドロペルオキシド-硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウム、ヒドロペルオキシド-硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート-エタレンジアミン酢酸塩、過硫酸塩-ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウム及び過硫酸塩-チオ硫酸ナトリウム-硫酸銅などのレッドツクス系開始剤。ヒドロペルオキシドとしては、クメンヒドロペルオキシド、三級ブチルヒドロペルオキシド、ジイソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メメントンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド等が用いられる。

過硫酸塩としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が用いられる。過硫酸塩は単独で用いることもできる。

グラフト交叉剤としては、メルカプト基の連続移動を介してグラフトモノマーの付加反応が連続することを利用したメルカプトシロキサン及びビニル基に遊離ラジカルが付加し、生成したラジカルからグラフトモノマーの付加反応が連続することを利用するビニルシロキサン、アクリロキサンシロキサンもしくはメタクリロキサンシロキサンが考えられるが、式Ⅰのアクリロキサンシロキサンもしくはメタクリロキサンシロキサンが特異的に大きなグラフト効率を示すことが知られた。これはアクリロキサンもしくはメタクリロキサンがビニル基と異なり、隣接するカルボニル基の電子吸引効果を受け、反応性が非常に高まっているためと推定される。

グラフトモノマーとポリオルガノシロキサンとの割合は、ポリオルガノシロキサン量を1〜70重量%としてグラフト重合できる。好ましくは20〜60重量%である。

グラフトポリマーのグラフト率は下記のようにして求める。グラフトポリマーラタックスを、約5〜5倍量のメタノールに攪拌しつつ添加し、ラタックスを凝固することにより、グラフトポリマーを得る。こうして得られたポリマーを水洗したのち、80℃で10時間減圧乾燥して水分を除去する。乾燥後、約1gのポリマーを秤秤し、約50mlのアセトンを加加する。これをアセトンの沸点で約5時間煮沸し、アセトンに可溶な、ポリオルガノシロキサンに結合していないグラフトポリマーを、アセトンに溶解させる。冷却後、約10000 rpmで1時間遠心分離したのち、デカンテーションにより、ポリオルガノシロキサンに結合したポリマーとアセトン可溶ポリマーとに分離する。ポリオルガノシロキサンに結合したポリマーは、さらにアセトンを加え、同様の遠心分離及びデカンテーション操作を繰返すことにより洗浄したのち、80℃で10時間減圧乾燥し、次いでアセトン抽出残量重量を求める。グラフト率及びグラフト効率は、次式により算出される。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{(\text{アセトン抽出残量重量}) - (\text{ポリオルガノシロキサン重量})}{(\text{ポリオルガノシロキサン重量})} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{\text{グラフト率}(\%)}{\text{グラフトモノマーの割合}(\%)} \times 100$$

このグラフトポリマーラタックスを、通常の塩析凝固法により凝固させ、得られた粉末を水洗したのち乾燥し、押出機で成形し、ペレット化することが好ましい。この際、成形ポリマー中のシロキサンポリマー含量を希釈するために、アクリロニトリル-スチレン共重合ポリマーなどのポリマーを加加し、押出成形してもよい。なお押出成形時に充填剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等の添加物を加えることもできる。ペレット化されたシロキサンポリマーは、圧縮成形、射出成形等の通常的手段により加工して成形される。衝撃強度は、ASTM-D-256-56に従ったノッチ付試験片（ノッチは45°及び0.1インチの深さ）を射出成形法により作製し、これについてアイゾット衝撃試験機によつて測定した。

## 実施例 1

エチルオルソシリケート 1.0 重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメチルシラン 1.5 重量部及びオクタメチルテトラシクロシロキサン 9.7 重量部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸 2.0 重量部を溶解した蒸留水 3.00 重量部に投入し、ホモキサーにより 8000 rpm で 3 分間攪拌して乳化させた。この乳化液をコンデンサー、蒸気導入口及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌しながら 90℃ で 6 時間加熱した。このラタツタスを (A) とする。得られたラタツタス (A) の重合率は 9.02%、膨潤度は 9.6、濁度法で測定したポリオルガノシロキサンポリマーの粒子径は 0.15  $\mu$  であった。

ラタツタス (A) 4.0 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 1.8 重量部、及び蒸留水 2.70 重量部を、混合・攪拌して均一にした。この混合物にエチルオルソシリケート 2.7 重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメチルシラン

0.675 重量部及びオクタメチルテトラシクロシロキサン 8.75 重量部の混合物を添加し、ホモキサーにより 8000 rpm で 3 分間攪拌して乳化させた。次いで 90℃ で 6 時間加熱してシロキサンを重合させた。このラタツタスを (B) とする。

得られたポリオルガノシロキサンの重合率は 9.08%、膨潤度は 9.9、濁度法で測定したポリオルガノシロキサンポリマーの粒子径は 0.20  $\mu$  であった。

このポリオルガノシロキサンラタツタス (B) を、炭酸ナトリウム水溶液により pH 7.5 に調整し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.0 重量部、蒸留水 7.00 重量部、過硫酸カリウム 1.5 重量部を溶解し、コンデンサー、蒸気導入口及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに移し、蒸気気流中で 75℃ まで昇温した。次いでアクリロニトリル 5.0 重量部及びスチレン 1.50 重量部の混合モノマーを滴下瓶を用いて約 4 時間にわたってゆっくりと添加した。モノマー

滴下の終了後、2 時間重合反応を行い、実質的に重合が終了したのを冷却した。

得られたラタツタスのポリマー粒子径は 0.52  $\mu$  であった。このラタツタスを 1.5 重量部の  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を溶解した温水中に投入し、塩析操作を行い、ポリマーを分離した。よく水洗したのち 80℃ で 16 時間乾燥すると、ポリオルガノシロキサングラフトポリマーが得られた。

得られたグラフトポリマーのグラフト率は 8.76%、グラフトモノマーの重合率 9.97% であった。このグラフトポリマー粉末 6.0 重量部とアクリロニトリル及びスチレンのモノマー仕込重量比率 2.5 対 7.5 で重合して得た共重合体 4.0 重量部とを混合し、 $L/D = 2.5$  の一軸押出機を用い、220℃ に加熱、膜形してベレットを得た。このベレットを射出成形によりノック付アイソット試験金具に射出成形を行い、アイソット試験片を得た。この試験片のアイソット衝撃値は、4.96 kg  $\cdot$  cm/cm であった。

## 実施例 2

ポリジメチルシロキサングム重合時の架橋剤の種類及び量について検討した。

予備重合組成と膨潤肥大化重合組成とを同一として、種々の架橋剤を用いてシロキサングムの繰返し重合を行い、膨潤度及び重合率を測定した。その結果を第 1 表に示す。重合条件は実施例 1 と同様で 90℃ で、6 時間とし、膨潤肥大化重合は予備重合で作成したラタツタス 1.0 重量部存在下で重合した。得られたラタツタスの粒子径を濁度法で測定し、第 1 表に示す結果を得た。シロキサンポリマー膨潤度とラタツタス粒子径には相関関係があり、膨潤度が大きいほど、ラタツタス粒子径が大きくなることが知られた。



第 1 表

架橋剤 (重量部)	ゴ ム 物 性		ゴ ム 粒 子 径 (μ)	
	膨潤度	重合率(%)	予備重合 ラテックス	膨潤肥大化重合 ラテックス
—	—	89.0	0.16	0.30
エチルオルソシリケート	23.8	90.4	0.16	0.28
"	11.4	90.6	0.14	0.25
"	8.0	90.9	0.12	0.17
フエニルトリメトキシシラン	15.3	89.8	0.12	0.23
メチルトリメトキシシラン	14.6	90.1	0.12	0.24

実施例 3

グラフト交叉剤であるγ-メタクリロキシプロピルジメチルシランの使用量を変え、その他は実施例1と同じ重合条件及びモノマー量において、膨潤肥大化重合は予備重合で作成したラテックス10重量%の存在下で行った。次いでアクリロニトリル及びスチレンをグラフト重合させた。こうして得られたグラフト重合体と実施例1で用いたアクリロニトリル・スチレン共重合体を、実施例1と同じ割合で混合した。得られた樹脂組成物の、耐衝撃性値とグラフト率との関係を調べて、第2表に示す結果を得た。

γ-メタクリロキシプロピルジメチルシランの量を増大させるに伴って、グラフト率が大きく増大し、グラフト効率は増大しており、グラフトに關与しないポリマーが少なくなっていくことが知られる。また耐衝撃性値は、グラフト率の増大とともに、ある一定値に収束することが知られた。

第 2 表

γ-メタクリロキシプロピル ジメチルシラン (重量部)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)	1/4インチノブ付 アイゾット値 (kg・cm/cm)
0.1	30.6	15.3	11.6
0.2	48.9	24.5	23.8
0.5	80.6	40.3	35.0
1.0	121.5	60.8	47.9
2.0	153.9	77.0	48.3
5.0	168.3	84.2	49.6
10.0	173.1	86.6	47.2

実施例 4

実施例1で膨潤肥大化重合により製造したポリオルガノシロキサンラテックス<sup>(B)</sup>400重量部を用いて、炭酸ナトリウム水溶液でpH7.8としたのち、蒸留水700重量部及び過硫酸カリウム20重量部を混合し、混合物を炭化紙、コングレンサー、窒素導入口及び攪拌棒を備えたセ

パラブルフラスコに移し、窒素を流しながら74℃まで昇温した。これにメチルメタクリレートモノマー200重量部及びローオクタルメルカプタン0.2重量部の混合物を約3時間におたつてゆつくりと添加した。次いで2時間反応を継続したのち冷却し、実施例1と同様の操作によりグラフトポリマーを評価した。得られたグラフトポリマーのグラフト率は9.6%、グラフト効率は4.6%であった。また、このときの1/4インチノツチ付アイソット値は11.6 kg/cm<sup>2</sup>であった。

これに対して、比較例1で作製したポリオルガノシロキサンラタックス(A)を400重量部を使用し、同様にメチルメタクリレートモノマー200重量部及びローオクタルメルカプタン0.2重量部の混合物でグラフト重合を行い、グラフトポリマーを作製したところ、ポリマーのグラフト率は5.6%であり、グラフト効率は2.8%であった。このときの1/4インチノツチ付アイソット値は4.6 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例2

実施例1で得られたラタックス(A)を用いてグラフトポリマーを製造した。

ラタックス(A)400重量部を炭酸ナトリウム水溶液でpH2.5としたのち、実施例1と同様にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、蒸留水及び過硫酸カリウムを加え、次いでアクリロニトリル50重量部及びビスタレン150重量部の混合物を、筒下底を用いて約4時間におたつてゆつくりと添加した。添加終了後、2時間反応を継続してから冷却し、CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O水に投入してポリマーを分離した。

このグラフトポリマー粉末60重量部を実施例1で用いたアクリロニトリル・スチレン共重合体40重量部と混合し、賦形してペレットを得た。このペレットよりアイソット試験片を作成し、アイソット衝撃値を求めたところ19 kg/cm<sup>2</sup>と低い値であった。

出願人 三菱レイヨン株式会社外1名  
代理人 弁理士 小林 正 雄

#### 比較例1

ポリオルガノシロキサンの重合時に、アクリロキシプロピルジメチルシロキサンラタックスの代わりにビニルシロキサンを0.75重量部又はメルカプトシロキサンを0.75重量部用い、その他は実施例1と同様にしてポリジメチルシロキサンを製造し、次いでアクリロニトリル及びビスタレンをグラフト重合させた。さらに実施例1で用いたアクリロニトリル・スチレン共重合体を同様に配合し、得られた樹脂組成物を押出し、成形した。押出し、成形等は実施例1と同様に行つた。得られたポリマーのグラフト率、グラフト効率及び成形物の物性を第3表に示す。

第 3 表

グラフト交叉剤 種類	グラフト交叉剤 使用量 (重量%)	グラフト率 (%)	グラフト 効率(%)	1/4インチノツチ 付アイソット 値(kg/cm <sup>2</sup> )
テトラビニルプロピル メチルシロキシラタックス	0.75	18.6	9.3	10.5
アクリロニトリル・ スチレン共重合体	0.75	4.65	2.85	2.64

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, **please** do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.